PREPARATION OF MAGNETIC POLYMER PARTICLE

Publication number: JP59221302 Publication date: 1984-12-12

Inventor: HATSUTORI MASAYUKI: OSHIMA KAZUO: INOUE

SATOKI; ASAEDA SHINJI

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international: G03G9/08; C08F2/00; C08F2/18; C08F2/44; C08K9/00;

C08K9/04; C08L1/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L27/00; C08L33/00; C08L33/02; C08L101/00; G03G9/083; G03G9/08; C08F2/00; C08F2/12; C08F2/44; C08K9/00; C08L1/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L27/00; C08L33/00; C08L101/00;

G03G9/083; (IPC1-7): C08F2/18

- european:

Application number: JP19830094982 19830531 Priority number(s): JP19830094982 19830531

Report a data error here

Abstract of **JP59221302**

PURPOSE:To obtain the titled particles having particle diameters larger than that of fine particles of magnetic material and narrow particle diameter distribution, by dispersing fine particles of magnetic material which are magnetized and subjected to hydrophobic treatment into a monomer to give a polymer composition containing the monomer, stirring the composition in the presence of an agent for protecting suspension in an aqueous medium to give particles having specific diameters, carrying out suspension polymerization. CONSTITUTION:Fine particles (e.g., triiron tetroxide, etc. having preferably 0.02-0.1mum particle diameter) which are magnetized and subjected to hydrophobic treatment are dispersed into a monomer (preferably styrene) to give a polymer composition, which is vigorously stirred in the presence of both an agent for protecting suspension (e.g., polyvinyl alcohol, etc.) and a polymerization initiator (e.g., benzoyl oxide, etc.) in an aqueous medium, to give particles having <=5mum, preferably 1-4mum particle diameter, which are subjected to suspension polymerization with mild stirring under heating. USE:A toner for electrostatic development, coating compound, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59—221302

⑤Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 昭和59年(1984)12月12日
C 08 F 2/18		7102—4 J	
2/44		7102—4 J	発明の数 1
C 08 K 9/04	CAM	6681—4 J	審査請求 未請求
G 03 G 9/08		7265—2H	
			(全 7 百)

匈磁性重合体粒子の製造方法

②特 願 昭58-94982

②出 願 昭58(1983) 5 月31日

仰発 明 者 服部雅幸

東京都中央区築地二丁目11番24

号日本合成ゴム株式会社内

72発 明 者 尾嶋和雄

東京都中央区築地二丁目11番24 号日本合成ゴム株式会社内 ⑫発 明 者 井上怜器

東京都中央区築地二丁目11番24 号日本合成ゴム株式会社内

⑫発 明 者 朝枝真二

東京都中央区築地二丁目11番24 号日本合成ゴム株式会社内

⑪出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24

号

個代 理 人 弁理士 大井正彦

明 細 書

1)磁化処理した親油化処理磁性体微粒子を分散せしめた単量体を含む重合組成物を懸燭保護剤の存在下に水性媒体中で撹拌して当該重合組成物を5 μm以下の油滴に分散し、この状態で懸濁重合を行なって前配油滴の粒子径より大きく、粒子径分布の狭い磁性重合体粒子を得ることを特徴とする磁性重合体粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は磁性重合体粒子の製造方法に関するものである。

一般に磁性重合体粒子は、電子写真の静電荷像現像用トナー、塗料、インキ、イオン交換歯脂、樹脂成型品、生物学的担体、固定化酵素担体、免疫血清学的診断薬担体、医薬投与用担体などの多くの分野において用いられている。このような磁性重合体粒子としては粒子径が揃つていることが必要である場合があり、例えば針質荷像現像用トナー

(2)

においては、平均粒子径が3~20μmの範囲内にあるものが良好な現像特性を有し、主体粒子径の±3μm 以内の粒子径を有するトナー粒子が70重量%程 度以下の場合には連続コピーにおいてトナー粒子 の帯電量の変化が大きくなりロングラン特性及び トナーのリサイクル特性が低下し好ましくない。

(3)

が知られているが、しかしながらこれらの因子は 互に影響を及ぼすものであってすべての因子を好 適に制御することは困難であり、従つてやを 任意の大きさで均一化することは難しい。。また、 重合を開始する前に破性体微粒子を含む単単を施 間で親の大きなで観察しながら剪断処理を施 で必要な粒子径及び粒子径分布になったのを した後、通常の攪拌に切り換えて重合中粒子の しながらこの方法によっても粒子径を充分に制 することはできず、例えば粒子径が10μmの粒子 を目的として重合を行なり場合において実際に られる重合体粒子の粒子径は1~30μmと幅広い 粒子径分布のものとなってしまり。

このよりな欠点を除去するための方法として、 特開昭 5 7-1 0 2 6 6 6 号公報に、懸濁保護剤とし て難水溶性無機粉末を用い、ホモミキサーにより 懸濁する方法が開示されている。しかしながらこ の方法においても粒子径を充分に制御することは できず、しかも重合終了後懸濁保護剤である難水

(5)

散し、この状態で懸濁重合を行なつて前配油摘の 粒子径より大きく、粒子径分布の狭い磁性重合体 粒子を得る点にある。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においては、磁性体微粒子を親油化処理 前又は後に、磁化処理して当該粒子に磁気を行与 したうえでこの磁性体微粒子(この段階では親れの 化してある)を一種または二種以上の単量性や中に 分散せしめて重合組成物を形成し、この保険を相似の 存在下において、例えば激しく攪拌せしめて重合 組成物の油滴の粒子径が5μm以下となるよう分散 し、その後例えば比較的ゆるやかに攪拌しながら 加熱して懸濁重合を行ない重合中に前配油滴を合 体させて、前配油滴の粒子径より大きく、粒子径 分布の狭い磁性重合体粒子を得る。

本発明に用いることができる単量体としては、 ラジカル重合可能な疎水性単量体を主成分とする ものであれば何でもよく、その具体例としてはス チレン、αーメチルスチレン、エチルスチレン、 裕性無機粉末を除去することが必要であり、このため酸で洗浄するなどの工程が必要となり工程が 複雑となる。

本発明者らは以上の如き事情に基いて鋭意研究を行なった結果、磁性体被粒子を予め磁化処理した後さらに親油化処理し、これを単量体中に分散せしめ、そして単量体の粒子径を目的とする磁性重合体粒子の粒子径よりも小さくなるよう懸濁せしめたうえで重合を開始せしめることにより、目的とする粒子径であってその粒子径分布が狭い球状の磁性重合体粒子を得ることができることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、好適な粒子径であつてしかもその粒子径分布が狭い磁性重合体粒子を得ることができる磁性重合体粒子の製造方法を提供することにある。

本発明の特徴とするところは、磁化処理した親 油化処理磁性体徴粒子を分散せしめた単量体を含 む重合組成物を懸濁保護剤の存在下に水性媒体中 で攪拌して当該重合組成物を5 μπ以下の油滴に分

(6)

ビニルトルエン、クロロスチレンなどの芳香族ピニル化合物、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルなどのα,β-不飽和ニトリル化合物、塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ピニルなどを挙げることができる。これらの中で特にスチレンが好ましい。

またジピニルベンゼン、ビニルメタアクリレート、エチレングリコール若しくはポリエチレングリコール若しくはポリエチレングリコールなどのポリオールのアクリル酸ポリエステルなどの多官ピニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミドなどの官能基含有単量体、プタジエン、イソプレン、ピペリレンなどの共役ジエン系化合物などを懸濁重合を阻害しない程度の割合で用いることもできる。

本発明に用いる磁性体徴粒子としては、 通度の 保磁力を有するものが好ましく、例えば四三酸化 (7)

鉄(Fc₃O₄)、三二酸化鉄(r-Fe₂O₃)、各種フェライト、鉄,マンガン,ニッケル,コバルト,クロムなどの金属、コバルト,ニッケル,マンガンなどの合金などを挙げることができる。これらの磁性体徴粒子は、目的とする磁性重合体粒子の粒子径より十分小さく通常0.01~0.2μm、好ましくは0.02~0.1μmの微粒子であり、磁性重合体粒子中における磁性体微粒子の含有割合が10~80重量%、好ましくは20~70重量%となるような割合で用いられる。

これらの磁性体微粒子の磁化処理は、単量体中に磁性体を分散させる操作以前であればどののをで行なってもよく、例えば当該磁性体微粒子をは、例えば当該磁性体微粒子をはより行なうことができ、例えばいい。また磁化の程度が大きいものほどと関性体微粒子の凝集が促進されて磁性体微粒子の粒径が大きくなることから、磁界の強さを変えたり破性体徴力の異なる磁性体を用いることにより磁性体質方の大きさに制御するに

(9)

カリ金属塩、ロジン酸のアルカリ土類金属塩などとができる。pH 7 未満の酸性溶液としては、メタノール、エタノールなどの低級アルコールまたはアセトン、メチルエチルケトンはでは、メタンの溶液に、塩酸、低酸、砂量を変化ができる。磁性体微粒子の患性、溶液を挙げることができる。磁性体微粒子の患性に対するとができる。磁性体微粒理の患性、通常30~150℃、好ましくは70~110℃であり、処理時間は、通常0.5~2時間、好ましくは0.5~1時間である。前記界面活性剤の使用量は特に限定されるものではないが、水などの媒質中における濃度が通常0.2 重量%以上、好ましくは1~20重量%となるような割合である。

磁性体微粒子の表面の他の親油化処理方法としては、磁性体微粒子と極めて親和性の高い部分と、親油性の部分とを分子内に有する化合物を磁性体微粒子に接触させて結合させる方法を挙げることができる。このような化合物としてはシランカンプリング剤またはチタンカップリング剤などを挙

とが可能である。

磁性体微粒子は磁化処理の前または後において、 当該粒子表面が親油化処理されることが必要であ り、こうすることによつて単遺体との相溶性を高 めることができる。親袖化処理は、いかなる方法 を用いてもよいが、例えば特開昭 51-22688号 公報に記載されているように、磁性体微粒子に水 などの媒質中において過剰の脂肪酸を主成分とす る界面活性剤を加えて当該磁性体微粒子の表面に 界面活性剤の2分子吸着層を形成し、その後磁性 体微粒子を pH 7 未満、好ましくは pH 5 以上で pH7 未満の酸性溶液で洗浄して磁性体微粒子表面に単 分子層を形成することにより当該粒子表面に親水 性を付与する方法を挙げることができる。この方 法に用いることができる脂肪酸を主成分とする界 面活性剤としては、例えばオレイン酸,ドデセン 敵,テトラデセン酸,ヘキサデセン酸などの不飽 和脂肪酸のアルカリ金属塩、ミリスチン酸,パル ミチン酸,ステアリン酸,アラギン酸などの飽和 脂肪酸のアルカリ金属塩、またはロジン酸のアル

(10)

げることができ、シランカップリング剤としては、 ピニルトリクロロシラン、 ピニルトリメトキシシ ラン、ピニルトリス(β~メトキシエトキシ)シ ラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エ チルトリメトキシシラン、ァーグリシドオキシプ ロピルトリメトキシシラン、ァーメタクリロキシ プロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチ n) r - アミノプロピルメチルジメトキシシラン。 $N-\beta(r \in J \perp f n) r - r \in J \mathcal{J} r \mathcal{L} n \cap f \downarrow$ トキシシランなどがあり、チタンカップリング剤 としては、イソプロピルトリイソステアロイルチ タネート、イソプロピルトリドデシルペンゼンス ルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオ クチルパイロホスフエート)チタネート、テトラ イソプロピルピス (ジオクチルホスファイト) チ タネート、テトラオクチルピス(ジトリデシルホ スファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリ ルオキシメチルー1-プチル)ビス(ゾートリデ シル)ホスフアイトチタネート、ピス(ジオクチ ルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネー

ト、ピス(ジオクチルパイロホスフエート)エチ レンチタネートなどがある。これらのシランカツ プリング削またはチタンカップリング削を磁性体 微粒子に結合させる方法としては、例えば、磁性 体徴粒子と、シランカップリング剤またはチタンカ ップリング剤とを水などの無機媒質またはアルコ ール,エーテル,ケトン,エステルなどの有機媒 質中で混合し、攪拌しながら加熱した後磁性体徴 粒子をデカンテーションなどにより分離して減圧 乾燥により無機媒質または有機媒質を除去する手 段を挙げることができる。また磁性体微粒子とシ ランカップリング剤またはチタンカップリング剤 とを直接混合し加熱せしめて両者を結合させても よい。これらの手段において加熱温度は通常30~ 100℃ であり、加熱時間は 0.5~2時間程度で ある。また磁性体微粒子に対するシランカップリ ング剤またはチタンカップリング剤の使用量は、 磁性体微粒子の表面積によつて適宜定められるが 通常磁性体微粒子 100 重量部に対して1~50重 量部、好ましくは2~30重量部である。

(13)

レングリコールなどの親水性合成高分子物質、ゼラテン,水溶性敷粉などの天然親水性高分子物質、カルボキシメテルセルロースなどの親水性半合成高分子物質などを挙げることができ、無機の懸濁保護剤としては、例えばマグネシウム,バリウム、炭酸マグネシウム、亜鉛華、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどを挙げることができる。

本発明においては、例えば直鎖または分枝鎖の アルキルメルカプタン、ハロゲン化炭化水素など の連鎖移動剤を併用することもできる。

本発明においては、重合を開始する前に重合組成物を攪拌して重合組成物の油滴の粒子径が5μm以下好ましくは1~4μmとなるように分散せしめる。この攪拌は例えば高速攪拌機または超音液振動機などにより行なうことができる。攪拌は例えばホモミキサーを使用した場合500~10000 rpm、好ましくは1000~5000 rpmで、顕微鏡で観察しながら5μm以下、好ましくは4μm以下となるまで攪拌を行なり。重合組成物の油滴の粒子径が

本発明において用いることができる重合開始制 としては、単量体のラジカル単台に通常用いがが き、例をは過酸化ペンピイル、過酸化ラウロパーオ キサイド、パラメンタイトロパーオキサイド、 などのアルキルハイドロパーオキサイド、 ナーペンピエート、 i ー プロピルパーオキ ナーなどのアルキル 過酸エステル、 ジェープチートなどのアルキル 過酸エステル、 ジェーナリル パーオキサイドなどの ジアルキルパーオキ サイド、 アピスイソプチロニトリル、アプピスシシロ キサンカルポニトリルなどできる。 この 重台 開始 の使用量は、単量体 100 重量部に対して通常 の1~5 重量部、好ましくは 0.5~3 重量部である。

本発明に使用される懸濁保護剤は水性媒体中における単量体の 悪濁状態を保護するために用いられ、有機の懸濁保護剤としては、例えばポリピニルアルコール,ポリビニルピロリドン,ポリエチ

(14)

5 μm を越える場合には磁性重合体粒子の粒子径分布が広くなつて好ましくない。

本発明において、重台は通常の懸濁重合条件で行なうことができる。重台温度は通常 40~100℃、好ましくは 60~85℃ で行なり。重合時間は 2~20時間、好ましくは 3~8時間で完結させる。

本発明方法によれば後述する実施例からも理解されるように、粒子径が3~25μm、特に5~20μmであつて、しかも待られる粒子の80重量%以上が主体粒子径の0.5~1.5倍の範囲内にある、粒子径分布の狭い磁性重合体粒子を得ることができる。ここで主体粒子径とは、粒子径分布を顕微鏡写真により、粒子の直径(d)とその粒子数(n)を求め、dを横幅にとり、縦軸にnd³(直径dの粒子n 倘の重量に比例する値)をプロットしたときのnd³が最大値となるdの値をいう。

以下本発明の実施例について説明するが本発明 はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

1400 ガウスの酸界により、マグネタイト「EPT

(15)

5 0 0 J (戸田工業(製、 粒子径 0.0 2~0.1 μm) 209を30分間にわたり磁化処理して当該マグ オタイトに磁性を付与した。この磁化されたマグ ネタイトを 濃度 0.0 0 5 ^{モル}/4 の塩化第二鉄水溶液 608中に分散してマグネタイト粒子の表面に正 の電荷を与えた。次にこの水溶液に機度 10 重量 %のオレイン酸ナトリウム水溶液 40% を加えて 温度 30℃ で 60 分間にわたり攪拌を行なつた。 次にこれにスチレン58を加え、希塩酸を用いて 混合液をpH6~7に調整した。このときマグネタ イトの粒子表面はオレイン酸が吸着されて親油化 処理されたものとなり、このマグネタイトは水相 からスチレン相に移動し沈澱するので水相を除去 して水洗を十分に行なつた。次にスチレン相にべ ンソイルパーオキサイド18を密解したスチレン 158を加えて親油化処理されたマグネタイトを 分散した。次にこのスチレン相をポリピニルアル 製)の2%水溶液200%中に加え、直径5㎝の プロペラ型攪拌翼を用い回転数 5 0 0 0 rpm で 1 0

(17)

径が 8 ± 3 μm の粒子の割台 が 8 4 重量%であつた。 実施例 3

実施例1において磁界を3000ガウスに変えて磁化処理した以外は実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するスチレンの油腐の粒子経は0.1~4μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が16μmであり、粒子径が16±4μmの粒子の割合が80重量%であった。

実施例 4

実施例1においてマグネタイト「EPT 500」の代わりにマグネタイト「BL 2000」(チタン工業開製)を用いた他は実施例1と同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するスチレンの油滴の粒子径は0.1~3μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が6μmであり、粒子径が6±3μmの粒子の割合が88重量%であつた。実施例5

分間機拌を行ない、マグネタイトを含有するスチレンの油滴を分散してその粒子径を 0.1~4 μm にした。このようにして得られた懸濁液を容量 5 0 0 ml のセパラブルフラスコに移し、窒素界囲気下において回転数 1 2 0 rpm で攪拌しながら温度 8 0 ℃で6 時間にわたり 懸濁重合を行ない、磁性重合体粒子を得た。

この磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、第1図に示すように、主体粒子径が 10μmであり、粒子径が10±4μmの粒子の割合が約90重量%であり、粒子径が10±3μmの粒子の割合が 77重量%以上である粒子径分布の狭い球状の磁性重合体粒子であつた。

奥施例2

実施例1において磁界を500ガウスに変えて磁化処理した以外は実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するステレンの油滴の粒子径は0.1~4μπであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が8μπであり、粒子

(18)

実施例 1 においてスチレンの代りにスチレンとフチルアクリレートの混合物(組成比;スチレン:フチルアクリレート = 80:20)を用いた他は実施例 1 と同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するスチレンとプチルアクリレートの油滴の粒子径は 0.1~4μmであり、待られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が7μmであり、粒子径が7±3μmの粒子の割合が 81 重量%であつた。

宴施例 6

実施例 1 において懸濁重合中の撹拌の回転数を 2 4 0 rpm に変えた他は実施例 1 と全く同様にして 磁性重合体粒子を得た。 重合開始前のマグネタイトを含有するスチレンの油商の粒子径は 0.1~4μm であり、 得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が 7μm であり、 粒子径が 7±3μm の粒子の割台が 8 6 重量% であった。

実施例7

ションカップリング剤「SH 6030」(東レシ

(19)

リコーン佛製)18を溶解したトルエン208中に、1400 ガウスの磁界により予め磁化処理したマグネタイト「EPT 500」209 を分散し、これを温度100℃で加熱乾燥してトルエンを除去することによりマグネタイトを親油化処理した。このようにして親油化処理されたマグネタイトを用いた他は実施例1と同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するスチレンの油滴の粒子径は0.1~4μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が10μmであり、粒子径が10±4μmの粒子の割台が82重量%であつた。

比較例I

全く磁化されていないマグネタイトを用い、懸 潤時においてマグネタイトを含むスチレンの油滴の主体粒子径が10μmとなった時点で懸濁を止めた他は実施例1と同様にして磁性重合体粒子を得た。 懸濁重合中において粒子の凝集はほとんど起こらず懸濁後の粒子径がそのまま保持されて重合された。得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡に

(21)

径が 1 0 μm であつたが、 粒子径が 1 0 ± 5 μm の粒子の割合が 5 0 重量%以下であつた。油滴を 0.1~4 μm まで分散して懸濁重合した実施例 1 と比較し粒子径分布は広かつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はそれぞれ実施例1及び比較例1により得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡で撮影した写真である。

代理人 弁理士 大 井 正 彦



より観察したところ、第2図に示すように、粒子径分布は 0.1~30μm と大きく広がり、粒子径が10±3μm の粒子の割合が 28 重量%以下であり、粒子径の著しく大きい粒子の割合が約30 重量%であつた。

比較例2

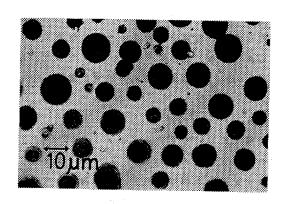
全く磁化処理されていないマグネタイト「EPT 500」を用いた他は実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。重台開始前のマグネタイトを含有するスチレンの油滴の粒子径は 0.1~4 μm であつたが、得られた磁性重合体粒子を光学観微鏡により観察したところ、粒子径分布は 0.1~4 μm であり、単一のピークを持つ分布ではなかつた。

比較例3

懸潤重台においてマグネタイトを含むスチレンの油滴を分散してその粒子径が 0.1~10 μm となった時点で懸濁を止めた他は実施例 1 と全く同様にして磁性重台体粒子を得た。

得られた磁性重台体粒子を光学顕微鏡により観 祭したところ、粒子の台体が起つており王体粒子

第 1 図



第 2 図

